

MANUFACTURE OF LITHIUM BATTERY

Patent number: JP62222568
Publication date: 1987-09-30
Inventor: NAGAI TATSU; MATSUMOTO KAZUNOBU; KAJITA KOZO; MANABE TOSHIKATSU
Applicant: HITACHI MAXELL
Classification:
- **international:** *H01M4/62; H01M4/62; (IPC1-7): H01M4/58*
- **european:** H01M4/62
Application number: JP19860063770 19860320
Priority number(s): JP19860063770 19860320

Report a data error here

Abstract of JP62222568

PURPOSE:To lower current density and to reduce polarization to increase the utilization of a positive electrode by treating positive active material powder or a positive electrode with a surface active agent soluble in an organic solvent to give the affinity to organic solvent onto the particle surface of the positive active material. **CONSTITUTION:**Positive active material powder or a positive electrode is treated with a surface active agent soluble in an organic solvent to give the affinity to organic solvent onto the particle surface of the positive active material. Since the wide surface area of the positive active material particles is utilized in the battery reaction, current density is reduced and the utilization of the positive electrode is increased. Oleic amid-ethylene oxide addition product, oleic amide, oleic diethanol amide, oleoyl diethanol amine, or a mixture of these compounds is preferable as the surface active agent. Before treatment, the surface active agent is dissolved in an organic solvent, or dissolved in an electrolyte using an organic solvent as the electrolyte solvent. Titanium disulfide is used as a positive active material.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-222568

⑤ Int.Cl.⁴H 01 M 4/62
4/58

識別記号

庁内整理番号

Z-2117-5H
2117-5H

④ 公開 昭和62年(1987)9月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 リチウム電池の製造方法

⑭ 特 願 昭61-63770

⑮ 出 願 昭61(1986)3月20日

⑯ 発 明 者	長 井 龍	茨木市丑寅1丁目1番88号	日立マクセル株式会社内
⑯ 発 明 者	松 本 和 伸	茨木市丑寅1丁目1番88号	日立マクセル株式会社内
⑯ 発 明 者	梶 田 耕 三	茨木市丑寅1丁目1番88号	日立マクセル株式会社内
⑯ 発 明 者	真 辺 俊 勝	茨木市丑寅1丁目1番88号	日立マクセル株式会社内
⑰ 出 願 人	日立マクセル株式会社	茨木市丑寅1丁目1番88号	
⑱ 代 理 人	弁理士 三輪 鐵雄		

明 細 書

1. 発明の名称

リチウム電池の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) リチウム電池の製造にあたり、正極活物質粉末または正極を有機溶媒に可溶な界面活性剤で処理して、正極活物質の粒子表面に親有機溶媒性を付与することを特徴とするリチウム電池の製造方法。

(2) 正極活物質が二硫化チタンである特許請求の範囲第1項記載のリチウム電池の製造方法。

(3) 界面活性剤がオレイン酸アミドエチレンオキサイド付加物、オレイン酸アミド、オレイン酸ジエタノールアミドおよびオレイルジエタノールアミンよりなる群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項または第2項記載のリチウム電池の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はリチウム電池の製造方法に係り、さら

に詳しくはその正極の改良に関する。

(従来の技術)

従来、リチウム電池の正極は、正極活物質粉末を加圧成形するか、あるいは正極活物質粉末に結着剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末を添加、混合した正極合剤を加圧成形することによって作製されていた(例えば特開昭55-146880号公報)。

(発明が解決しようとする問題点)

ところが、二硫化チタンなどの正極活物質は有機溶媒とのなじみが悪く、また結着剤として用いられるポリテトラフルオロエチレン粉末も有機溶媒に対するなじみが悪いため、正極活物質の粒子表面が部分的にしか電解液に濡れず、そのため正極活物質粒子の全表面を電池反応に利用することができず、正極活物質の粒子表面中、電解液に濡れた部分だけが電池反応に関与するため、電流密度が高くなり、その結果、分極が大きくなって、正極の利用率が低下するという問題があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、正極活物質粉末または正極を有機溶媒に可溶な界面活性剤で処理して正極活物質の粒子表面に親有機溶媒性を付与することによって、正極活物質の粒子表面を広い面積で電池反応に利用できるようにして、電流密度を下げ、正極の利用率を向上させたものである。

正極活物質粉末または正極の界面活性剤処理にあたり、界面活性剤としては、例えばオレイン酸アミドエチレンオキシド付加物、オレイン酸アミド、オレイン酸ジエタノールアミド、オレイルジエタノールアミンやそれらの混合物が好用される。これは、これらの界面活性剤が正極活物質の粒子表面に親有機溶媒性を付与するという性質を有することはもとより、有機溶媒に可溶であって、処理時に正極活物質に悪影響を及ぼす水を使わずに済み、かつ電池内に残存しても電池性能に悪影響を及ぼすことが少ないからである。

処理にあたっては、界面活性剤は有機溶媒に溶解するか、または有機溶媒を電解液溶媒として用いる電解液に溶解される。その際の濃度としては

、正極活物質粉末を湿潤状態のまま加圧成形に供してもよいし、また、前記したように正極を界面活性剤を溶解した電解液と共に電池組立に供し、電池内で正極を界面活性剤で処理してもよい。

電解液には、通常、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサランの単独または2種以上の混合溶媒を電解液溶媒とし、これに例えば LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ などの電解質を溶解した有機電解液が用いられる。また、上記電解液中における LiPF_6 などの電解質を安定化させるために、例えばヘキサメチルホスホリックトリアミドなどの安定化剤を電解液に加えておくことも好ましく採用される。そして、前述したような観点から、界面活性剤を溶解する有機溶媒を選択するにあたっては、上記例示の電解液溶媒

、0.5～5重量%にするのが好ましい。有機溶媒としては、界面活性剤を溶解する能力を持つものであれば特に限定されことなく、各種のものをを用い得るが、電解液の溶媒として用いることができるものであれば、処理後の除去を要しないので、特に好都合である。

界面活性剤による処理は、例えば正極活物質粉末を界面活性剤を溶解した有機溶媒溶液に浸漬するか、あるいは正極（なお、ここで正極とは、正極活物質の加圧成形体または正極活物質に結着剤や導電助剤などの添加剤を添加、混合した正極合剤の加圧成形体をいう）を界面活性剤を溶解した電解液と共に電池組立に供し、電池内で正極活物質と界面活性剤とが接触して処理が進行するように行われる。もとより、正極活物質粉末を界面活性剤を溶解した電解液に浸漬してもよいし、また、正極を界面活性剤を溶解した有機溶媒中に浸漬したのち、通常の電池組立を行ってもよい。

処理後、溶媒が電解液溶媒または電解液である場合には、ことさら溶媒の除去をする必要がなく

の中から採用するのが好ましい。

正極活物質としては、例えば二硫化チタン (TiS_2)、二硫化モリブデン (MoS_2)、三硫化モリブデン (MoS_3)、二硫化鉄 (FeS_2)、硫化ジルコニウム (ZrS_2)、二硫化ニオブ (NbS_2)、三硫化リンニッケル (NiPS_3)、バナジウムセレンナイド (VS_2)、五酸化バナジウム (V_2O_5)、十三酸化バナジウム (V_6O_{13})などが用いられる。また、負極にはリチウムまたはリチウム合金が用いられる。上記リチウム合金としては、例えばリチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-インジウム合金、リチウム-ガリウム合金、リチウム-インジウム-ガリウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-亜鉛合金などが用いられる。

〔実施例〕

つぎに実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

二硫化チタン粉末をオレイン酸アミドエチレン

オキサイド付加物を溶解したプロピレンカーボネート溶液（オレイン酸アミドエチレンオキサイド付加物の濃度：2重量％）に浸漬した後、11mA・h相当量採取し、これにポリテトラフルオロエチレン粉末を5重量％添加して混合した後、金型に充填し、100kg/cm²の圧力で加圧成形して直径7mm、厚さ0.5mmの正極を作製した。

この正極と、負極にはリチウムを用い、電解液には4-メチル-1,3-ジオキサランと1,2-ジメトキシエタンとヘキサメチルホスホリクトリアミドの容量比60:35:5の混合溶媒にLiPF₆を1mol/l溶解した有機電解液を用いて、第1図に示す構造のリチウム電池を作製した。

第1図において、1は負極で、前述のようにリチウムからなり、2は前述のように界面活性剤（オレイン酸アミドエチレンオキサイド付加物）で処理した二硫化チタンを正極活物質として用いた正極である。3は前述の電解液であり、4は微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータで、5はポリプロピレン不織布からなる電解液吸収

体である。6はポリプロピレン製の環状ガasketで、7はステンレス鋼製で外面にニッケルメッキを施した負極缶であり、8はステンレス鋼製で外面にニッケルメッキを施した正極缶である。9はステンレス鋼製網からなる負極側の集電体である。

実施例2

二硫化チタン粉末46mgにポリテトラフルオロエチレン粉末3mgを添加して混合し、これを金型に充填し100kg/cm²の圧力で加圧成形して直径7mm、厚さ0.5mmの正極を作製した。

電解液には実施例1と同様に4-メチル-1,3-ジオキサランと1,2-ジメトキシエタンとヘキサメチルホスホリクトリアミドの容量比60:35:5の混合溶媒にLiPF₆を1mol/l溶解したものを、この電解液100重量部に対してオレイン酸アミドエチレンオキサイド付加物を1重量部の割合で加えて溶解した。

負極にはリチウムを用い、前記のように作製した正極と上記のようにオレイン酸アミドエチレン

オキサイド付加物を添加した電解液とを用い、それ以外は実施例1と同様に、第1図に示す構造のリチウム電池を作製した。

比較例1

電解液にオレイン酸アミドエチレンオキサイド付加物を添加することを行わなかったほかは実施例2と同様に第1図に示す構造のリチウム電池を作製した。

上記のように作製した実施例1～2の電池および比較例1の電池を25℃、放電電流0.76mA（正極のみかけ表面積あたり2mA/cm²）で放電したときの放電特性を第2図に示す。

第2図に示すように、実施例1および実施例2の電池は、比較例1の電池に比べて、放電容量が大きかった。これは、実施例では、界面活性剤で処理して正極活物質の粒子表面に親有機溶媒性を付与したため、正極活物質の電解液に対する濡れ性が改善され、正極活物質の粒子表面が広い面積で放電反応に利用できるようになり、電流密度が低くなって、分極が小さくなり、正極の利用率が

向上したためであると考えられる。

（発明の効果）

以上説明したように、本発明では、正極活物質粉末または正極を有機溶媒に可溶な界面活性剤で処理することにより、正極活物質の粒子表面に親有機溶媒性を付与することによって、正極活物質の粒子表面を広い面積で電池反応に利用できるようにして、電流密度を下げ、分極を小さくして、正極の利用率を向上させることができた。

4.図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るリチウム電池の一例を示す断面図であり、第2図は実施例1～2の電池と比較例1の電池の放電特性を示す図である。

1…負極、 2…正極、 3…電解液

特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 三輪 隆雄



第2図

